

PCT/JP2004/009653

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 6月 7日

REC'D 16 SEP 2004

WIPO

PCT

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-168842
[ST. 10/C]: [JP2004-168842]

出 願 人
Applicant(s): 宇部興産株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋

出証番号 出証特2004-3079268

【書類名】 特許願
【整理番号】 TTP101100
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F 36/06
C09K 5/00
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究
所内
【氏名】 小西 亮
【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-192830
【出願日】 平成15年 7月 7日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

結晶性ポリマーであって、 $67^{\circ}\text{C} > T_{tr} > 0^{\circ}\text{C}$ で固相状態の可逆結晶転移現象を示し、下式(1)

$$150 > \Delta H_{tr} > 1.6 T_{tr} - 3.5 \quad (1)$$

(ただし、 ΔH_{tr} は結晶転移に伴う吸熱(J/g)、 T_{tr} は結晶転移温度($^{\circ}\text{C}$)を示す。)を満足することを特徴とする結晶性ポリマー。

【請求項 2】

結晶性ポリマーであって、 $67^{\circ}\text{C} > T_{tr} > 0^{\circ}\text{C}$ で固相状態の可逆結晶転移現象を示し、重量平均分子量が60万以下であり、かつ、下式(2)

$$150 > \Delta H_{tr} > 1.6 T_{tr} - 15 \quad (2)$$

(ただし、 ΔH_{tr} は結晶転移に伴う吸熱(J/g)、 T_{tr} は結晶転移温度($^{\circ}\text{C}$)を示す。)を満足することを特徴とする結晶性ポリマー。

【請求項 3】

該結晶性ポリマーがブタジエンとオレフィンの共重合体であることを特徴とする請求項1～2に記載の結晶性ポリマー。

【請求項 4】

該結晶性ポリマーがポリブタジエン変性物であることを特徴とする請求項1～3に記載の結晶性ポリマー。

【請求項 5】

該変性物の原料ポリマーがトランス-1, 4構造含量が97モル%以上を含有するポリブタジエンであることを特徴とする請求項1～4に記載の結晶性ポリマー。

【請求項 6】

該結晶性ポリマーの融点(T_m)が 100°C 以上であることを特徴とする請求項1～5に記載の結晶性ポリマー。

【書類名】明細書

【発明の名称】固相転移現象を示す結晶性ポリマー

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な物性を持つ固相状態で結晶転移する結晶性ポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

固相状態で可逆的な結晶転移する結晶性ポリマーとして、トランス-1, 4-ポリブタジエンが良く知られている。

例えば、Finterらによる報文(Makromol. Chem. 誌 Vol.182 p1859-1874(1981)) (非特許文献1) には、ブタジエンユニットのミクロ構造がトランス100%であり、結晶転移温度83℃、結晶転移熱量変化7.79 kJ/mol (140 J/g) のトランス-1, 4-ポリブタジエンが開示されている。

【0003】

また、Bautzらによる報文(Colloid and Polymer Science 誌 Vol.259 No.7 P714-723(1981)) (非特許文献2) には、結晶転移温度68℃ (341 K)、結晶転移熱量98 J/g のトランス-1, 4-ポリブタジエンが記載されている。

【0004】

また、本出願人による特開2000-230103号公報(特許文献1) には、トランス-1, 4-ポリブタジエンと熱可塑性樹脂と主成分とする混合物及び蓄熱材料への応用が開示されている。

【0005】

また、同じく本出願人による特開2001-81135号公報(特許文献2) には、特定の構造と物性をもち可逆的な相転移を示すトランス-1, 4-ポリブタジエンが開示されている。

しかしながら上記の従来技術では、結晶転移温度が68℃以上に限定されるため、例えば蓄熱材として利用する場合、必要とされる熱源温度が高くなり、改良が求められていた。

【0006】

また、Bermudezらによる報文(European Polymer Journal 誌 Vol.8 p575-583(1972)) (非特許文献3) には、結晶転移温度50~52℃、結晶転移熱量変化48~57.2 J/g のトランス-1, 4-ポリブタジエンが記載されている。

【0007】

また、本出願人による特開平9-268208号公報(特許文献3) には、トランス結合含有量が95mol%以上、重量平均分子量100万以下、 ΔH_{tr} が70 J/g以上のトランス-1, 4-ポリブタジエンおよびそれを用いた蓄熱材が開示されており、特に結晶転移温度60℃において比較的高い相転移熱量92 J/gを有する数平均分子量80万のポリマーが開示されている。

【0008】

しかしながら上記の従来技術では、結晶転移エンタルピー変化の低下が著しく、例えば蓄熱材として利用する場合、蓄熱性能そのものが低下し、改良が求められていた。

【0009】

また、Antipovらによる報文(Macromol. Chem. Phys. 誌 Vol.202, p82-89(2001)) (非特許文献4) には、ポリブタジエンの1, 4-トランス結合と1, 2-ビニル結合の比を制御し、トランス結合の比率を98%以下とすることにより、結晶転移温度を低下(最低40℃)させた結晶性ポリブタジエンが開示されている。ただし、数値化された相転移エンタルピー変化量は開示されていない。

【0010】

しかしながら上記の従来技術では、結晶転移温度の低下とともに融点が低下するため、機能発現温度とポリマーの流動温度が近くなり、密閉を必要としないという固体蓄熱材と

しての特徴が打消され、また蓄熱材として使用可能な環境温度にも制約を生じるため、改良が求められていた。

すなわち、従来技術では、結晶転移に伴う発熱量、結晶転移温度、融点、成形性などの諸性質が用途によって満足できない場合があり、改良が求められていた。

【0011】

また、ナッタらは、USP 3407185 (特許文献4)において、最大で71.3 mol%のブタジエンユニットを含有し、かつブタジエンの長い連鎖とエチレンユニットが交互に存在し、かつブタジエンユニットのマイクロ構造が最大95.3%のトランス結合を含有するブタジエンエチレン共重合体からなる結晶性ポリマーを開示している。

しかしながら、上記技術によるポリマーは、結晶転移特性を示すトランス-1,4-ポリブタジエンに由来する結晶成分が少なく、蓄熱材として用いる場合にはその特性が満足できるものでは無く、改良が望まれていた。

【0012】

【特許文献1】特開2000-230103号公報

【特許文献2】特開2001-81135号公報

【特許文献3】特開平9-268208号公報

【特許文献4】USP 3407185

【非特許文献1】Makromol.Chem.誌 Vol.182 p1859-1874(1981)

【非特許文献2】Colloid and Polymer Science誌 Vol.259 No.7 P714-723(1981)

【非特許文献3】European Polymer Journal誌 Vol.8 p575-583(1972)

【非特許文献4】Macromol.Chem.Phys.誌 Vol.202, p82-89(2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

固相状態で可逆的な結晶転移を生じる結晶性ポリマーは、結晶転移に伴う熱授受や体積変化現象を利用して、蓄熱材やPTC素子といった機能材料への応用が可能である(例えば本出願人による特開2000-023942。)。DSCで測定される昇温時の結晶転移温度は、蓄熱材として利用した場合における熱吸収温度やPTCに利用した場合の電気抵抗ジャンプ温度のような機能発現温度にあたり、また結晶転移エンタルピーは、蓄熱量等の機能の大きさに影響する。

【0014】

従来技術による結晶性ポリマーは、相転移熱量が十分高い場合は結晶転移温度が高く、機能発現の温度が限定される。また逆に結晶性ポリマーで結晶転移温度が低い場合には、相転移熱量の低下が著しく蓄熱等の機能が劣るか、分子量が高くて加工性が悪く、あるいは融点が低くて使用条件に制約がある。このため、いずれかの面で物性の改良が求められていた。

本発明は、低い相転移温度、高い相転移熱量、高い加工性(低い分子量)の3要件のバランスを改善し、さらに高い融点を保持したポリマーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、結晶性ポリマーであって、 $67^{\circ}\text{C} > T_{tr} > 0^{\circ}\text{C}$ で固相状態の可逆結晶転移現象を示し、下式(1)

$$150 > \Delta H_{tr} > 1.6 T_{tr} - 3.5 \quad (1)$$

(ただし、 ΔH_{tr} は結晶転移に伴う吸熱(J/g)、 T_{tr} は結晶転移温度($^{\circ}\text{C}$)を示す。)を満足することを特徴とする結晶性ポリマーに関する。

【0016】

また、本発明は、結晶性ポリマーであって、 $67^{\circ}\text{C} > T_{tr} > 0^{\circ}\text{C}$ で固相状態の可逆結晶転移現象を示し、重量平均分子量が60万以下であり、かつ、下式(2)

$$150 > \Delta H_{tr} > 1.6 T_{tr} - 15 \quad (2)$$

(ただし、 ΔH_{tr} は結晶転移に伴う吸熱(J/g)、 T_{tr} は結晶転移温度($^{\circ}\text{C}$)を示す)

す。)を満足することを特徴とする結晶性ポリマーに関する。

【0017】

また、本発明は、該結晶性ポリマーがブタジエンとオレフィンの共重合体であることを特徴とする上記の結晶性ポリマーに関する。

【0018】

また、本発明は、該結晶性ポリマーがポリブタジエン変性物であることを特徴とする上記の結晶性ポリマーに関する。

【0019】

また、本発明は、該変性物の原料ポリマーがトランス-1, 4 構造含量が97モル%以上を含有するポリブタジエンであることを特徴とする上記の結晶性ポリマーに関する。

【0020】

また、本発明は、該結晶性ポリマーの融点 (T_m) が100℃以上であることを特徴とする上記の結晶性ポリマーに関する。

【発明の効果】

【0021】

本発明は、固相転移現象を生じ、成形加工が容易で、低い結晶転移温度において結晶転移による熱授受量の大きな、新規な結晶性ポリマーを提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の固相状態で結晶転移する結晶性ポリマーは、下式 (1)

$$150 > \Delta H_{tr} > 1.6 T_{tr} - 3.5 \quad (1)$$

(ただし、 ΔH_{tr} は結晶転移に伴う吸熱 (J/g)、 T_{tr} は結晶転移温度 (℃) を示す。) を満足する。

もしくは、本発明の固相状態で結晶転移する結晶性ポリマーは重量平均分子量が60万以下、好ましくは50万以下、特に好ましくは10万~40万であり、結晶転移温度 (T_{tr}) が67℃ > T_{tr} > 0℃、好ましくは65℃以下、特に好ましくは40~60℃であり、かつ、

下式 (2)

$$150 > \Delta H_{tr} > 1.6 T_{tr} - 15 \quad (2)$$

(ただし、 ΔH_{tr} は結晶転移に伴う吸熱 (J/g)、 T_{tr} は結晶転移温度 (℃) を示す。) を満足する。

【0023】

結晶性ポリマーの具体例としては、トランス-1, 4-ポリブタジエン、ブタジエンとオレフィンの共重合体、および、トランス-1, 4-ポリブタジエン変性物などが挙げられる。

【0024】

ブタジエンユニットのマイクロ構造は、トランス-1, 4 結合の含量がIRスペクトル、あるいは 1H -NMR、 ^{13}C -NMR等スペクトルからの算出で、トランス-1, 4 構造含量が、97モル% 以上、好ましくは98%以上である。

【0025】

ブタジエンとオレフィンの共重合体の場合はオレフィンとして、エチレン、プロピレン、ブテンなどが挙げられる。中でも、エチレンが好ましい。

【0026】

該結晶性ポリマーがブタジエンとオレフィンの共重合体である場合のブタジエンユニットとオレフィンユニットの割合は、92:8~60:40が好ましく、特に、90:10~70:30が好ましい。

【0027】

該結晶性ポリマーがトランス-1, 4-ポリブタジエン変性物である場合、変性前のブタジエンユニットのマイクロ構造は、トランス-1, 4 結合の含量がIRスペクトル、あるいは 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 等スペクトルからの算出で、トランス-1, 4 構造

含量が、97モル%以上、好ましくは98%以上であることが好ましい。

【0028】

結晶性ポリマーの融点 (T_m) は100℃以上が好ましく、特に110～140℃が好ましい。

【0029】

結晶性ポリマーの結晶融解熱 (ΔH_f) (J/g) は、35～60が好ましく、40～55が好ましい。

【0030】

重量平均分子量 (M_w) が60万以下、好ましくは3万～40万である。ここで重量平均分子量とは、スチレンを標準物質としゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により、溶媒として α -ジクロロベンゼンを用いて求めたものである。

【0031】

数平均分子量 (M_n) が20万以下、好ましくは1万～10万である。

【0032】

分子量分布 (M_w/M_n) は、2～2.5が好ましく、3～2.2 が特に好ましい。

【0033】

本発明の結晶性ポリマーは、ペレット、薄板、金属板とのラミネーション、中空糸、構造体、キャストフィルム等への成形加工が可能である。ペレット、あるいは成形体等として熱媒体と接触させて使用される。また、相転移現象を示さない他のポリマーと混合して使用しても良い。また、ポリマー以外の固体材料と混合して使用しても良い。

【0034】

本発明のトランス-1, 4-ポリブタジエンは、(A) バナジウム化合物、(B) 塩化アルキルアルミニウムからなる触媒を用いる重合によって製造することができる。

【0035】

(A) バナジウム化合物触媒として、バナジウムトリアセチルアセトナート、三塩化バナジウムTHF錯体、オキシ三塩化バナジウム、ナフテン酸バナジウム、バナジウムオキシアルコキシドなどのバナジウム化合物などが挙げられる。中でも、オキシ三塩化バナジウム ($VOCl_3$) が好ましい。

【0036】

(B) 塩化アルキルアルミニウムとしては、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどが挙げられる。中でも、ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) が好ましい。

【0037】

(A) 成分と (B) 成分の割合は、mol比にて、1:300～10:1が好ましい。

【0038】

重合法として、溶媒を用いて行う溶液重合、触媒を担体に担持して用いる気相重合、ブタジエンモノマーを媒体とするバルク重合など採用できる。溶液重合で使用できる溶媒としては例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、メチレンクロライド、ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ミネラルオイルなどが挙げられる。

α -オレフィンとの共重合である場合、 α -オレフィンは重合初期のみに添加しても、連続的に供給しても良い。

【0039】

各々の重合方法においては、通常、重合時間が1分～12時間、好ましくは5分～2時間、重合温度が-10～60℃、好ましくは0～40℃で行うことができる。

【0040】

本発明の結晶性ポリマーとしては、上記のポリブタジエンを原料として、変性反応によりエポキシ基、水酸基、または/及びエステル基等を導入したポリブタジエン変性物が好

ましい。

上記の変性反応としては、原料ポリブタジエンを過酸化物と反応させる方法を挙げることができる。

過酸化物としては、過酸化水素、過酸化ナトリウムなどの過酸化物、過酢酸、過ぎ酸などの過酸などを挙げることができる。

反応方法としては、原料ポリブタジエンを、トルエン、ヘプタンなどに分散させて、過酸化物を添加し、好ましくは反応温度 $-30\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、反応時間 $5\text{min}\sim 1\text{week}$ 反応させる。

【0041】

得られたポリブタジエン変性物は、原料ポリブタジエンと同様に、低温結晶構造から高温結晶構造への結晶転移温度が $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ であり、結晶転移温度は、分子量、ミクロ構造などによって変えることができる。

【実施例】

【0042】

「重量平均分子量」は以下のように求めた。スチレンを標準物質としWaters製150C型（カラムは昭和電工製ShodexHT-806M2本、プレカラムとしてShodexHT-800P1本を使用）のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により、溶媒 o -ジクロロベンゼン、カラム温度 135°C で、同一条件で標準ポリスチレンの測定を行い校正曲線を作成し校正して求めたGPC曲線より求めたものを示す。

【0043】

「トランス-1, 4結合の含量」および「オレフィン含有量」は、日本電子製EX-400を用いて測定した C^{13} -NMRスペクトルにおける各ピークの強度比から算出した。

【0044】

「結晶相転移点」、「結晶相転移熱」は以下のように求めた。セイコーインスツルメンツ株式会社製SSC 5200の示差走査型熱量計（DSC）を用い、アルミ製サンプルパンに試料約 5mg を入れシールしたものを、窒素雰囲気下、 250°C 10分加熱することにより完全に融解させた後、 $-5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で -30°C まで降温し再結晶化した。このポリマーを $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し、結晶転移に伴う吸熱ピークの最大値を示す温度を結晶転移温度、結晶転移による吸熱量の単位ポリマー量当りの総量を結晶転移熱量とした。また、結晶融解に伴う吸熱ピークの最大値を示す温度を融点、結晶融解に伴う吸熱量の単位ポリマー量当りの総量を融解熱量とした。

【0045】

（参考例）（変性前トランス-1, 4-ポリブタジエンの製造）

十分に窒素置換した内容積 100L の反応容器にトルエン 35.75L を入れ、ブタジエン 12.5L を加えた後、触媒としてバナジウムオキシトリクロリド VOCl_3 を 250mmol 、助触媒としてジエチルアルミニウムクロライドDEACを 1250mmol 、順次加え重合を開始した。重合は窒素雰囲気下、初期温度 -8°C 、最終温度 60°C で30分間行った。

得られたポリマーは重量平均分子量約20万、転移温度 71°C 、転移熱量 118J/g の性質を有するものであった。

【0046】

（実施例1）内容積 200ml のナス型フラスコにトランス-1, 4-ポリブタジエン 2g 、トルエン 98g を入れ、窒素雰囲気下水バス中で 60°C にて、トランスポリブタジエンを溶解後、ギ酸 0.4ml 、30%過酸化水素水 2.5ml 注入後、30min間、密閉系にて反応を行った。大量のエタノール中へ析出させることにより、反応を停止した後、ろ過、さらにエタノールで洗浄後、乾燥させた。

【0047】

（実施例2, 3）

反応時間が異なる点を除き、実施例1と同様にして行った。反応時間は 10min （実施例2）、及び、 5min （実施例3）間行った。

【0048】

結果を表1及び表2にまとめた。

【0049】

【表1】

	ΔH_{tr} (J/g)	T_{tr} (°C)	1.6T _{tr} -3.5	1.6T _{tr} -15
参考例	117.0	71.2	-	-
実施例3	108.0	64.7	100.0	88.5
実施例2	101.0	59.7	92.0	80.5
実施例1	70.8	41.5	62.9	51.4

【0050】

【表2】

	トランス 1,4-含量 (%)	重量平均 分子量	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
参考例	98.9	20万	130.8	56.1
実施例3	-		128.5	56.6
実施例2	-		127.5	57.0
実施例1	-		122.5	55.3

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 低い相転移温度、高い相転移熱量、高い加工性（低い分子量）の3要件のバランスを改善し、さらに高い融点を保持したポリマーを提供することを目的とする。

【解決手段】 結晶性ポリマーであって、 $67^{\circ}\text{C} > T_{tr} > 0^{\circ}\text{C}$ で固相状態の可逆結晶転移現象を示し、下式（1）

$$150 > \Delta H_{tr} > 1.6 T_{tr} - 3.5 \quad (1)$$

（ただし、 ΔH_{tr} は結晶転移に伴う吸熱（J/g）、 T_{tr} は結晶転移温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）を示す。）を満足することを特徴とする結晶性ポリマー。。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 1 6 8 8 4 2
受付番号	5 0 4 0 0 9 5 2 3 4 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 6 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成16年 6月 7日
-------	-------------

特願 2 0 0 4 - 1 6 8 8 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社